

Phys. sp.

767

11

Phys. 275 767/27

ACADÉMIE ROYALE DE BRUXELLES.

(Extrait du tom. IX, n° 7, des Bulletins.)

NOTICE

SUR

L'ACTION CHIMIQUE DES COURANTS GALVANIQUES,

PAR

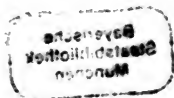
M. Mariens,

Membre de l'académie royale de Bruxelles.

—•••••—

Malgré les nombreuses recherches qui ont été faites pour éclaircir la théorie de la pile voltaïque, les opinions des physiciens restent toujours partagées sur la manière d'agir de cet intéressant appareil physico-chimique. Non-seulement on n'est point d'accord sur la source première du développement de l'électricité dans les piles, mais plusieurs physiciens ont même des vues différentes sur des phénomènes galvaniques qui sont directement du domaine de l'expérience et sur lesquels une double interprétation semblerait devoir être impossible. M. Faraday, dans ses intéressantes recherches sur l'électricité voltaïque, qui forment l'objet de plusieurs mémoires publiés dans les *Philosophical Transactions*, ayant examiné la facilité plus ou moins grande de divers liquides à se laisser décomposer par les

★



courants galvaniques, reconnu que tous n'étaient point décomposables par des courants de même intensité, que l'iodure de potassium dissous était un des corps les plus faciles à décomposer, et qu'en tout cas, un courant trop faible pour produire la décomposition chimique du liquide qu'il traverse, était encore très-sensible au galvano-multiplicateur; de manière que l'action magnétique devait être considérée comme un réactif bien plus sensible et surtout plus certain pour découvrir la présence d'un courant, que l'action chimique, celle-ci pouvant manquer complètement quand le courant est très-faible.

L'observation de M. Faraday, que les courants galvaniques faibles peuvent traverser des liquides décomposables sans produire leur décomposition, m'a toujours paru extrêmement importante. Aussi j'ai entrepris, pour la constater, diverses expériences que je rapporterai plus bas et qui, je crois, mettent ce phénomène hors de tout doute; de sorte qu'il faudra en conclure que l'action chimique n'est pas aussi intimement liée au courant galvanique, que l'est, suivant M. Poggendorff (1), l'action magnétique et calorifique. Ceci, au reste, n'aurait rien de surprenant, puisqu'il est très-probable, selon moi, que l'action décomposante d'une pile est subordonnée à la polarité électrique que contractent les molécules constituantes du composé liquide traversé par le courant; or, dans ce cas, pour qu'il y ait décomposition, il faut que cette polarité soit assez forte pour pouvoir vaincre l'affinité chimique et l'inertie de la matière qui tendent à maintenir le composé intact. Tous les phénomènes de décompositions chimiques opérées par les

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, t. 55, p. 453.



piles s'accordent assez bien avec cette manière de voir , ainsi que je crois l'avoir prouvé dans mon mémoire sur la pile galvanique (1). Il n'y a donc aucune impossibilité à ce qu'un courant puisse traverser un liquide sans y produire une action chimique , d'autant plus qu'il est parfaitement démontré par l'expérience que , quand il passe par une solution de diverses substances décomposables , il peut fort bien décomposer l'une sans décomposer l'autre. C'est ainsi qu'un courant faible sépare facilement un acide d'un oxyde , sans décomposer pour cela l'acide ou l'oxyde lui-même.

M. Poggendorff ayant bien voulu reproduire dans ses *Annalen der Physik und Chemie*, 1842, n° 5, ma notice sur la passivité des métaux et sur la théorie de la pile voltaïque , insérée dans le *Bulletin de l'académie*, 1841, n° 10, l'a fait suivre , au sujet de l'action chimique des courants , de quelques réflexions intéressantes dont je crois devoir entretenir un instant l'académie.

Le savant professeur de Berlin ne pense pas , comme M. Faraday et moi , que l'on puisse produire un courant galvanique à travers un liquide sans que ce liquide soit effectivement décomposé ; et pour expliquer le défaut d'action chimique , qu'on a parfois observé dans les cas de courants très-faibles , il l'attribue à la faiblesse de cette action chimique elle-même , qui n'a pas permis , suivant lui , de s'en apercevoir au bout d'un temps , même assez long. Pour donner une idée de la manière dont l'action chimique peut ainsi échapper à l'œil de l'observateur , M. Poggendorff suppose (2) qu'elle se fasse sur 50 centimètres cubes de liquide

(1) *Nouveaux mémoires de l'académie royale des sciences et belles-lettres de Bruxelles*, tom. XII.

(2) *Annalen der Physik und Chemie*, t. 55, p. 454.

aqueux, et, en partant de la solubilité dans l'eau des gaz oxygène et hydrogène, il conclut que les gaz en question ne commenceront souvent à se dégager qu'après plusieurs heures d'action d'un courant faible, les premières particules de gaz développées restant dissoutes dans la liqueur employée. Mais pour que cette manière de raisonner fût exacte, il faudrait admettre : 1° que chaque gaz, à l'instant même de son dégagement, fût soumis à l'action dissolvante de *tout* le liquide employé; 2° que ce liquide fût de l'eau *distillée non aérée*. Or, ni l'une ni l'autre de ces circonstances ne se rencontre dans les cas ordinaires; car chaque gaz, au moment de son dégagement aux pôles, qui sont généralement des fils métalliques, ne se trouvant en présence que d'une quantité très-minime de liquide, ne saurait s'y dissoudre *instantanément* au point d'échapper à la vue; et, en second lieu, les liquides conducteurs sont généralement saturés de l'air atmosphérique avec lequel ils ont été en contact, et quand ce sont des solutions salines concentrées, ce qui a lieu communément, les gaz hydrogène et oxygène y sont *complètement insolubles*. Je pense donc qu'il est impossible que l'action décomposante exercée sur l'eau par un courant galvanique puisse échapper facilement à l'œil de l'observateur, même dans les premiers temps d'action du courant. L'expérience suffit d'ailleurs pour nous en convaincre. Que l'on prenne, comme j'ai fait, une solution saturée de sulfate de soude à 20° C., contenue dans un large tube de verre; que l'on y fasse plonger, à quelques centimètres de distance, deux fils de platine, et que l'on y fasse passer le courant excessivement faible, produit par trois petits couples de 40 centimètres carrés de surface d'une pile à la Cruickshanks; à l'instant même où la communication est établie, on voit des bulles de gaz s'élever des deux fils, sur-

tout au pôle négatif; que si l'on réduit la pile à deux éléments, l'action chimique cesse en général brusquement, et je n'ai jamais réussi à la rendre sensible, quelle que soit, du reste, la durée de l'expérience, en n'employant qu'un seul couple; ce qui prouve que toute action chimique se trouve alors arrêtée. Mais on peut rendre sensible d'une manière bien plus frappante, que la faible solubilité des gaz hydrogène et oxygène dans de l'eau non aérée, ne saurait apporter en général aucun retard dans le dégagement de ces gaz, lors même que le courant qui produit la décomposition de l'eau est excessivement faible. Si l'on prend deux fils, l'un de platine, l'autre de zinc, fixés parallèlement l'un à l'autre, qu'on les plonge par leur moitié inférieure dans de l'eau très-faiblement acidulée, à l'instant même où l'on vient à les entortiller l'un autour de l'autre dans leurs parties saillantes hors du liquide, ce qui permet l'établissement d'un courant très-faible, on voit des bulles de gaz hydrogène se développer autour du fil de platine, quoique l'eau acidulée puisse bien mieux dissoudre les gaz que l'eau salée et les acides concentrés.

Mais en admettant même avec M. Poggendorff que le dégagement de gaz puisse, lorsqu'il est très-lent et très-faible, échapper pendant quelque temps à l'œil de l'observateur, il n'en est plus de même lorsque l'action chimique doit donner naissance à un corps fixe dont on peut toujours reconnaître la présence à l'aide des réactifs, quelque minime que soit la quantité de cette substance produite. Tel était, en effet, le cas de l'expérience qui m'a permis d'établir, dans mes précédentes notices, qu'il peut y avoir des courants sans action chimique. Si on lie un fil de fer bien net avec un fil de platine, en les entortillant par un de leurs bouts l'un à l'autre, et qu'on plonge le

bout libre du fil de platine dans 15 à 20 grammes d'acide nitrique pur et incolore, à 1,54 environ de densité; recourbant ensuite le bout libre du fil de fer dans l'acide, il n'y a pas la moindre action chimique de ce dernier sur le fer, quoique ce métal plongé isolément dans l'acide en soit attaqué instantanément avec violence. Dans le premier cas, où le fer et le platine forment un couple galvanique, on peut laisser les deux fils, comme je l'ai reconnu, non pas quelques heures, mais plusieurs jours dans l'acide nitrique, sans que celui-ci, essayé ensuite convenablement à l'aide du ferro-cyanure de potassium et d'autres réactifs, décèle la moindre trace de fer (1); tandis qu'il suffit de plonger *un seul instant* un fil de fer dans de l'acide nitrique à 1,54, pour qu'après son extraction, le ferro-cyanure de potassium y montre de la manière la plus

(1) Il est absolument nécessaire, en faisant cette expérience, d'employer quelques précautions pour se mettre à l'abri de toute action chimique accidentelle. Si on se contente de plonger simplement le système des fils de fer et de platine par ses extrémités libres dans l'acide nitrique, la partie émergée du fil de fer étant soumise à l'action des vapeurs qui s'élèvent constamment de la liqueur acide, s'oxyde promptement; l'acide liquide s'élève alors plus ou moins le long de cette couche d'oxyde par une espèce d'action capillaire ou de mouillage, si je puis m'exprimer ainsi; de là formation de nitrate de fer qui vient souiller l'acide nitrique. Pour prévenir cet effet, et en même temps toute action chimique, on doit, avant l'immersion des fils, enduire toute la partie du fil de fer destinée à rester dans l'air, d'un mastic de résine et de cire. Par là toute oxydation accidentelle du fer est empêchée, et, au bout de 4 ou 5 jours et plus d'immersion des fils, on retrouve ceux-ci, ainsi que l'acide, dans le même état qu'avant l'expérience, c'est-à-dire qu'il n'y a eu aucune action chimique, quoiqu'il y ait eu un courant galvanique, par l'influence duquel le fer a été préservé de toute oxydation. On peut objecter, il est vrai, qu'au bout d'un temps fort court, le courant doit être devenu excessivement faible ou presque nul, vu que le fer devient promptement passif; mais l'action chimique devrait toujours avoir lieu au commencement de l'expérience et surtout être sensible au bout d'un temps assez long.

évidente la présence du fer. De plus, dans l'expérience précédente, après plusieurs jours d'immersion des deux fils, l'acide, tenu dans l'obscurité, n'avait pas contracté la moindre coloration : ce qui prouvait que lui-même n'avait subi aucune décomposition ; et on pouvait encore moins admettre une décomposition d'eau, puisque ce liquide est bien plus difficile à décomposer que l'acide nitrique, et que, du reste, aucune bulle de gaz ne se fait apercevoir aux fils pendant l'expérience. Il est donc évident que le couple fer et platine, tout en déterminant dans l'acide nitrique un courant qui a préservé le fer de toute action de l'acide, n'a donné lieu à aucune action chimique, et nous fournit ainsi l'exemple d'un courant que l'on ne saurait rapporter à une combinaison chimique.

Comme les expériences qui précèdent pourraient encore laisser quelque doute sur la possibilité des courants galvaniques, de traverser des liquides sans les décomposer, j'ai cherché à appuyer ce fait d'autres expériences qui mettent cette propriété des courants faibles complètement en évidence. On sait que lorsqu'on fait passer le courant d'une pile à travers une colonne liquide, telle qu'une forte solution de sulfate de soude, interrompue de distance en distance par des disques métalliques ou présentant des fils métalliques situés de distance en distance dans l'axe de la colonne, le courant, en traversant celle-ci, décompose généralement l'eau, non-seulement aux fils extrêmes formant les pôles de la pile, mais aussi aux fils intermédiaires ou à la surface des disques métalliques interposés sur le trajet du courant. Or, ce qui est très-remarquable, c'est que si on rend le courant très-faible, en n'employant, par exemple, qu'une petite pile de 6 à 7 éléments à la Cruickshanks, la décomposition de l'eau aux fils intermédiaires

s'arrête, tandis qu'elle continue à avoir lieu aux fils extrêmes; et cependant le courant a continué à passer par les fils intermédiaires comme auparavant; car en remplaçant ces fils par des disques métalliques de même diamètre que la colonne liquide, ce qui ne pouvait en aucun cas permettre au courant de passer à côté d'eux, j'ai reconnu que le phénomène restait le même, c'est-à-dire que la décomposition avait lieu aux fils extrêmes et nullement aux conducteurs métalliques intermédiaires. Ainsi le courant peut passer par ces derniers sans déterminer la décomposition de l'eau, ni même celle du sel, en contact avec eux; ce qui ne peut être attribué qu'à ce qu'il s'est divisé à son passage à travers la colonne liquide, qui agit dans ce cas comme le ferait un faisceau de fils métalliques dont chacun ne serait traversé que par une portion du courant. Or, de cette division du courant, il résulte nécessairement que la polarité qu'il communique aux conducteurs métalliques, interposés sur son trajet dans la colonne liquide, devra être plus faible que celle des fils extrêmes constituant les pôles de la pile, et voilà pourquoi la décomposition chimique a lieu exclusivement à ces derniers toutes les fois que le courant est très-faible. Ce qui prouve que c'est ainsi que le phénomène doit être interprété, c'est que si, au lieu de prendre une colonne liquide *continue*, on prend une colonne *discontinue*, formée par la réunion de 4 ou 5 petits tubes de verre courbés en fer à cheval, remplis d'une forte solution de sulfate de soude et communiquant seulement entre eux par l'interposition de fils métalliques semblables à ceux qui font fonction d'électrodes ou de pôles, j'ai observé qu'en faisant passer un courant par ce conducteur hétérogène, alternativement aqueux et métallique, la décomposition chimique aux fils intermédiaires était toujours la

même qu'aux fils extrêmes ou aux électrodes ; qu'elle commençait et cessait constamment avec celle-ci, et qu'en tout cas, quel que soit l'état du courant, il était impossible de produire la décomposition chimique de l'eau aux pôles de la pile, sans qu'elle ait lieu également aux fils intermédiaires. C'est qu'ici le courant transmis au liquide par les fils extrêmes ne saurait se diviser à son passage à travers les fils intermédiaires que j'avais pris pareils aux premiers ; il doit les traverser en entier, c'est-à-dire avec son intensité primitive, et c'est pour cela que ses effets sont partout les mêmes. Mais que l'on substitue, comme j'ai fait, aux simples fils métalliques interposés entre les petits siphons, des faisceaux de 10 à 12 de ces fils, de manière à permettre encore la division ou le dédoublement du courant dans ces conducteurs métalliques intermédiaires, comme elle a déjà lieu dans la colonne liquide, on s'apercevra manifestement que, lorsque la pile est très-faible, il n'y a plus de décomposition qu'aux fils extrêmes ou polaires et nullement aux faisceaux métalliques intermédiaires (1). Vient-on ensuite à substituer à un de ces faisceaux un simple fil courbé en arc, pareil aux fils extrêmes ou aux électrodes, la décomposition de l'eau recommence, comme je l'ai observé, aux extrémités de ce fil, tandis qu'elle est nulle aux

(1) Il est sous-entendu que la décomposition pourra bien se manifester encore, dans ce cas, légèrement aux bouts des faisceaux, qui sont immédiatement en regard des fils électrodes dans les siphons extrêmes, eu égard au transport des éléments du corps décomposé vers les pôles opposés ; mais elle est nulle partout ailleurs, c'est-à-dire dans les petits siphons intermédiaires, quelle que soit, du reste, la durée de l'expérience ; de manière qu'on ne peut pas même admettre une décomposition *latente*, qui échapperait à la vue par la propriété qu'ont plusieurs métaux de condenser plus ou moins d'air à leur surface.

bouts des gros faisceaux métalliques. Ces expériences, que j'ai répétées plus d'une fois, m'ont toujours donné le même résultat et fournissent à mes yeux la preuve la plus évidente qu'un courant peut passer à travers un liquide sans le décomposer, puisque le courant, en traversant le liquide des petits siphons intermédiaires mis en communication mutuelle par des faisceaux de fils métalliques, ne décomposa aucunement ce liquide, tandis qu'il produisit la décomposition de celui qui était en contact avec les fils simples servant de pôles à la pile.

Il est un autre point dans l'action chimique des courants sur lequel les opinions sont partagées, je veux parler de la cause qui rend la décomposition des liquides aqueux sous l'influence d'électrodes oxydables, très-facile par un couple galvanique simple ou unique, tandis qu'en présence d'électrodes de platine, elle ne peut généralement se faire d'une manière ostensible qu'à l'aide de plusieurs couples. Ce phénomène, déjà connu depuis longtemps d'après M. Poggendorff (1), avait si peu attiré l'attention des physiciens, qu'il était resté généralement inconnu et que personne avant moi n'avait songé, je crois, à en donner une explication. L'ayant observé plusieurs fois dans mes recherches sur l'action décomposante des courants (voir mon *Mémoire sur la pile galvanique*, p. 44 et 45), je crus qu'il devait être une suite de la manière dont les courants produisent la décomposition des corps. Réfléchissant alors que cette décomposition ne peut se faire qu'à l'aide d'une force

(1) *Annalen*, 1842, tom. 55, p. 450. — Je n'ai pu remonter aux sources pour savoir de quelle manière le phénomène en question aurait été signalé en premier lieu par MM. Maréchaux et Faraday.

agissant en sens inverse de l'affinité qui tend à maintenir les combinaisons, et que, dans les piles, cette force de décomposition est d'autant plus énergique que la pile est formée d'un plus grand nombre de couples, je dus supposer que, dans le cas où la force galvanique serait trop faible pour opérer par elle-même la décomposition de l'eau, l'action simultanée d'une autre force, agissant dans le même sens que la première, pourrait déterminer une décomposition que l'action galvanique seule n'aurait pu produire; de la même manière que lorsque l'affinité chimique seule est incapable de produire une décomposition, nous voyons souvent le concours d'autres forces, telles que celles qui résultent de la cohésion, de la volatilité, etc., déterminer une décomposition chimique qui, sans l'aide de ces forces, n'aurait point eu lieu. Or, dans l'emploi d'électrodes oxydables plongés dans l'eau, l'affinité de ces électrodes pour l'oxygène doit nécessairement, selon moi, favoriser la décomposition de l'eau; j'étais donc ainsi conduit à attribuer à cette affinité l'extrême facilité que montrent les couples les plus simples et les plus petits pour décomposer l'eau lorsque l'un des électrodes est oxydable. Je trouvai bientôt une confirmation de ma manière de voir dans l'ingénieuse expérience de M. Grove, qui parvint à opérer la décomposition de l'eau par un couple unique à électrodes de platine en présence de gaz, devant, par leurs affinités respectives, favoriser la décomposition de ce fluide; mais M. Poggendorff, partant d'un autre point de vue, n'attribue point, dans ce cas, la décomposition de l'eau à l'intervention des affinités en question; il la croit due plutôt à ce que le courant, produit par le couple employé, se trouve renforcé par un courant dû aux électrodes de platine eux-mêmes, polarisés en sens inverse par leur immersion dans des gaz dif-

férents, de manière que, suivant lui, le couple de M. Grove n'est plus un couple *simple*, mais un couple double ou composé. Ceci n'est pas, quoi qu'on en dise, l'opinion de M. Grove lui-même; car M. Becquerel en rendant compte à l'institut de France de la découverte de M. Grove, s'exprime ainsi au nom de ce dernier : « Jusqu'ici on n'a pu » encore décomposer l'eau avec deux lames de platine en » communication chacune avec l'un des éléments d'un » couple voltaïque fonctionnant avec de l'eau acidulée; » M. Grove y est parvenu au moyen d'un procédé très- » simple, il prend deux tubes de verre, etc. » (*Comptes rendus de l'académie des sciences*, tom. VIII, pag. 497.)

MM. Becquerel et Grove, dans la note citée, attribuent la décomposition de l'eau dans l'expérience précédente à ce que le courant provenant du couple voltaïque est dirigé dans le même sens que celui qui résulte de la combinaison lente des gaz hydrogène et oxygène en présence des lames de platine servant d'électrodes; mais l'influence de cette combinaison chimique sur l'intensité du courant, ne peut évidemment se faire sentir avant que l'eau n'ait déjà subi un commencement de décomposition, par suite de laquelle les gaz à combiner sont mis en présence. Ainsi la décomposition commençante ou primitive de l'eau, ne peut être produite, abstraction faite du jeu des affinités, que par le seul courant dû au couple voltaïque employé; couple qui doit nécessairement être considéré comme *simple*, à moins de prendre pour un deuxième couple, le petit couple tout à fait insignifiant qui peut résulter, suivant M. Poggen-dorff, de la polarité électrique contractée par les électrodes dans leur contact avec les gaz hydrogène et oxygène. Mais en admettant même l'influence de cette polarité, comme aussi celle de la combinaison lente qui s'opère pendant

l'expérience, je crois que l'action galvanique qui peut résulter de l'une ou de l'autre de ces causes, est tellement faible qu'elle ne saurait influer d'une manière sensible sur l'action chimique du courant produit par le couple voltaïque, qui, ici, doit être très-puissant pour produire la décomposition de l'eau, comme nous aurons bientôt l'occasion de le constater.

Voulant m'assurer par l'expérience jusqu'à quel point la polarité électrique, que peuvent contracter les électrodes de platine, dans l'expérience de M. Grove, par leur contact avec des gaz différents, peut influer sur la décomposition de l'eau, j'imaginai de répéter l'expérience de M. Grove en plongeant les électrodes de platine dans un seul et même gaz, pour éviter toute intervention de courant produit par le contact de deux gaz différents avec les électrodes. Il s'agissait seulement de prendre des gaz qui, par leur affinité pour l'un ou l'autre élément de l'eau, devaient faciliter la décomposition de cette dernière. Je pris donc un couple à la Wollaston très-puissant, formé d'un bac rectangulaire aplati de cuivre, ayant 48 centimètres de hauteur et 44 de largeur, rempli d'une eau acidulée avec $\frac{1}{30}$ d'acide sulfurique et $\frac{1}{30}$ d'acide nitrique, et j'y descendis une lame presque carrée de zinc bien amalgamée à sa surface, ayant 42 centimètres de côté et munie à ses angles de petits blocs en bois destinés à la tenir éloignée du cuivre. Les deux éléments étaient surmontés de petits tuyaux, respectivement en cuivre et en zinc, qu'on remplit de mercure, dans lequel je fis plonger les fils de platine servant d'électrodes. Quoique ce couple simple fût assez puissant pour chauffer au rouge obscur un fil fin de platine de plus d'un demi-pouce de longueur, il ne put déterminer la décomposition de l'eau entre des électrodes de ce métal, soit que l'eau eût

été acidulée par les acides nitrique et sulfurique, soit qu'elle eût été saturée de sulfate de soude à 20° C.; solution que j'avais reconnue, par d'autres expériences, propre à transmettre des courants extrêmement faibles. Je disposai alors les électrodes de platine de manière à ce qu'ils fussent plongés en partie dans la solution saline, en partie dans du bioxyde d'azote, dont la présence me paraissait devoir favoriser la décomposition de l'eau par son affinité pour l'oxygène; mais l'action galvanique ne détermina encore aucune décomposition. Il en fut de même en substituant au bioxyde d'azote, soit de l'hydrogène, soit de l'oxygène. Je ne réussis pas davantage à produire la décomposition de l'eau, en plongeant l'un des électrodes partiellement dans de l'hydrogène et l'autre dans de l'oxygène, comme a fait M. Grove : ce qui nous montre qu'un couple voltaïque simple doit être extrêmement puissant pour produire la décomposition de l'eau entre des électrodes de platine, lors même que la présence d'autres gaz tend à favoriser cette décomposition (1). Au contraire, en substituant à mon grand couple à la Wollaston, une petite pile à la Cruickshanks de trois petits couples carrés de 6 centimètres de côté, dont le courant était incapable d'échauffer sensiblement le fil fin de platine dont j'ai parlé tout à l'heure, j'obtins instantanément un dégagement d'hydrogène et d'oxygène aux

(1) Je suis porté à croire que, pour réussir à décomposer facilement l'eau entre des électrodes de platine par un couple voltaïque simple sans l'intervention d'une puissante affinité chimique, il faut avoir recours en général à un couple très-actif de platine et de zinc amalgamé, disposé comme dans les piles de Grove. Au reste, un tel couple peut déjà, d'après M. Poggendorff (*Annalen*, t. LV, p. 450), déterminer une faible décomposition d'eau sans l'intermède des gaz hydrogène et oxygène.

électrodes de platine, dans la solution de sulfate de soude, au moment où le circuit venait à être fermé.

Cette expérience comparative nous montre clairement que tout courant galvanique doit avoir un certain degré de tension ou d'intensité, pour pouvoir, lorsqu'il agit seul, opérer la décomposition de l'eau, et qu'à défaut de cette intensité, la décomposition ne saurait avoir lieu que lorsqu'une autre force lui vient en aide et tend puissamment à déterminer cette décomposition. Aussi les couples simples les plus faibles, ceux qui sont formés uniquement de fils métalliques assez hétérogènes, suffisent généralement pour décomposer l'eau lorsque l'électrode positif est très-oxydable. (*Mémoire sur la pile galvanique*, pag. 44 [1].) M. Poggendorff ne veut pas admettre, avec moi, que ce soit l'affinité chimique de cet électrode pour l'oxygène, qui concourt, dans ce cas, à déterminer la décomposition; mais il attribue celle-ci à ce que les électrodes de platine affaiblissent plus le courant que les électrodes oxydables (2). Pour que cet affaiblissement du courant puisse avoir lieu de la part des électrodes, dans le principe d'action de la pile, lorsque les électrodes sont bien nets et qu'aucune polarisation secondaire par suite du jeu de la pile n'a encore pu s'établir, il faudrait, ce me semble, que le platine fût moins bon conducteur de l'électricité galvanique que le zinc ou le fer; mais toutes les expériences s'accordent à prouver le contraire, et, en effet, la conductibilité électrique du platine est beaucoup plus forte que celle du zinc, d'après

(1) *Nouveaux mémoires de l'académie royale des sciences et belles-lettres de Bruxelles*, t. XII.

(2) *Annalen der Physik und Chemie*, t. LV, p. 455.

les expériences de M. Desprez (1). D'ailleurs l'or, qui est de tous les métaux le meilleur conducteur de l'électricité, n'a pas plus que le platine le pouvoir d'opérer la décomposition de l'eau lorsqu'il sert d'électrodes au courant d'un couple simple ordinaire. Je ne saurais donc me résoudre à attribuer la grande influence de l'oxydabilité de l'électrode positif sur la décomposition de l'eau, à la propriété que lui donnerait cette oxydabilité de faciliter le passage du courant; d'autant plus que tous les électrodes métalliques, quels qu'ils soient, pourvu qu'on ne les prenne pas en fils trop minces, sont toujours d'assez bons conducteurs du courant, pour que, dans tous les cas de décomposition chimique par ce dernier, l'un le laissera passer aussi facilement que l'autre; car les liquides aqueux à décomposer sont toujours moins bons conducteurs de l'électricité que les substances métalliques, de sorte que tout obstacle au passage du courant doit leur être exclusivement attribué toutes les fois qu'ils font partie de la chaîne galvanique.

Il n'y a donc que l'affinité chimique de l'électrode oxydable qui puisse, à mes yeux, rendre raison de la facile décomposition de l'eau par un couple simple à électrode positif de zinc. Pour mettre l'influence de cette action chimique hors de tout doute, j'ai fait passer le courant de mon grand couple à la Wollaston, ayant des fils de platine d'un bon millimètre de diamètre pour électrodes, à travers une forte solution

(1) Nous ne croyons pas qu'on puisse faire une distinction entre la conductibilité des métaux pour les courants galvaniques et leur conductibilité électrique ordinaire, puisque, d'après les nombreuses expériences de M. Faraday, il n'y a pas de différence essentielle entre l'électricité galvanique et l'électricité ordinaire.

de protochlorure d'étain, qui, comme on sait, a une grande affinité pour l'oxygène et me semblait devoir, de ce chef, favoriser puissamment la décomposition de l'eau par le courant galvanique; et, en effet, dès l'instant même où la communication électrique fut établie, de petites bulles d'hydrogène se dégagèrent en abondance au fil négatif de platine, tandis qu'aucun dégagement gazeux ne se manifesta au fil positif : bien plus, l'action galvanique continuant, le fil négatif finit par se couvrir d'étain réduit, ce qui ne diminua pas même le dégagement gazeux, preuve que la présence de ce nouveau métal, quoique moins bon conducteur que le platine, n'avait pas sensiblement affaibli le courant qui devait le traverser. En substituant au protochloruré d'étain du protosulfate de fer, j'obtins un résultat tout à fait semblable, savoir, un dégagement très-sensible d'hydrogène au pôle négatif et même un très-léger dépôt métallique à la surface du platine. Or, comme ici les fils de platine servant d'électrodes étaient plongés tous deux dans le même liquide et ne pouvaient, comme dans l'expérience de M. Grove, contracter une polarité différente du chef des fluides dans lesquels ils étaient immergés, il est clair que la décomposition de l'eau était bien ici le résultat d'une chaîne galvanique *simple*, et qu'on ne peut l'attribuer à la simultanéité d'action d'aucun autre courant. D'un autre côté, comme notre couple simple ne pouvait produire la décomposition de l'eau hors de l'intervention d'une puissante affinité chimique, ainsi que je l'avais constaté en plaçant successivement entre ses électrodes de platine, de l'eau acidulée et des solutions saturées de sulfate de soude, d'acétate de plomb, de sulfate de cuivre, il fallait nécessairement attribuer son action décomposante, en présence du protochlorure d'étain ou du sulfate de

protoxyde de fer, à la grande affinité de ces substances pour l'oxygène; aussi ce dernier ne se dégage jamais dans ce cas à l'état de gaz, et la décomposition de l'eau n'est annoncée que par le dégagement de l'hydrogène. M. Edmond Becquerel avait obtenu un résultat analogue en soumettant l'eau de chlore à l'action d'un couple simple à électrodes de platine; mais ici il ne se dégageait que de l'oxygène, l'hydrogène de l'eau étant retenu par le chlore. Ces expériences, qui donnent des résultats parfaitement nets et constants, mettent hors de tout doute l'intervention possible de l'affinité chimique dans la décomposition des corps par le courant galvanique, et doivent, par conséquent, nous porter à attribuer à cette même affinité la facilité des couples simples à décomposer l'eau sous l'influence d'électrodes oxydables. C'est encore, d'après cela, au concours des forces chimiques ordinaires qu'il faut rapporter la décomposition de l'eau dans la belle expérience de M. Grove, et non point à l'intervention de quelque faible action galvanique secondaire qui aurait pu s'établir par l'influence des gaz hydrogène et oxygène sur les électrodes de platine (1). Ces mêmes expériences confirment aussi ce que

(1) Une autre circonstance pourrait encore influer sur certaines décompositions chimiques produites par de faibles courants galvaniques, s'il est vrai, comme M. Lenz semble l'avoir constaté, que les courants éprouvent plus ou moins de résistance à passer d'un métal à un liquide que d'un autre métal à ce même liquide, et réciproquement (*Biblioth. univ. de Genève*, t. XXXVII, p. 365). Mais cette *résistance de passage*, qui, d'après M. Lenz, serait en raison inverse de l'action chimique du liquide sur le métal, ne me paraît pouvoir, en aucune manière, rendre raison de la facile décomposition de l'eau entre des électrodes de platine d'un couple simple, toutes les fois que l'on dissout dans le liquide aqueux une substance qui a une grande affinité pour l'oxygène ou l'hydrogène, et qui tend ainsi à favoriser sa décomposition : car la présence du protochlorure d'étain ou du protosulfate de fer dans l'eau,

nous avons déjà prouvé plus haut, que tout courant galvanique ne décompose pas nécessairement les liquides qu'il traverse; car le même courant qui peut décomposer la solution de protochlorure d'étain ne peut décomposer les solutions saturées de sulfate de soude et d'acétate de plomb, ni même l'eau acidulée par les acides nitrique et sulfurique, quoique ces solutions soient au moins d'aussi bons conducteurs du courant que celle de protochlorure d'étain.

ne rend pas celle-ci propre à agir chimiquement sur le platine; et ce qui montre d'ailleurs l'intervention directe des forces chimiques ordinaires dans ces décompositions galvaniques, c'est que celles-ci n'ont lieu qu'avec engagement, dans une nouvelle combinaison, de l'élément sur lequel l'action chimique s'est exercée.



